

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-112417

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)4月14日

H 01 B 17/60		A	8410-5G
3/00		G	9059-5G
H 01 G 4/12	3 5 8		7135-5E
// B 29 B 11/14			7722-4F
C 04 B 35/00	1 0 8		8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 グリーンシート

⑰ 特 願 平2-231199

⑱ 出 願 平2(1990)8月31日

⑲ 発 明 者 上 原 孝 行 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑲ 発 明 者 堀 江 克 之 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑲ 発 明 者 成 田 直 人 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑳ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 北 條 和 由

明 細 書

1. 発明の名称

グリーンシート

2. 特許請求の範囲

セラミック原料とバインダー、溶媒を混合したセラミックスラリーをシート状に形成してなるセラミックグリーンシートにおいて、
 接着剤を含有したことを特長とするセラミックグリーンシート。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、積層セラミック電子部品用セラミックグリーンシートに関する。

【従来の技術】

積層コンデンサなど、セラミックグリーンシートを複数積層して作られる積層セラミック電子部品は、一般に次の方法で作られる。

① チタン酸バリウム等のセラミック原料、バインダー、可塑剤、水あるいは有機溶剤をボールミルに入れて攪拌し、各材料をよく混合してセ

ラミックスラリーを作る。

② セラミックスラリーを樹脂製の支持フィルムの上に乗せ、ドクターブレードでセラミックスラリーをシート状に薄く塗工し、乾燥し、セラミックグリーンシートを形成する。

③ セラミックグリーンシートを前記支持フィルムから剥し、所定の大きさに切断する。その後、導電ペーストを使ってセラミックグリーンシートの主面に内部電極パターンを印刷する。

④ 第1図で示すように、内部電極パターン2a、2bが印刷されたセラミックグリーンシート1a、1bを複数枚積み重ね、さらにその上下に内部電極パターン2a、2bが印刷されていないセラミックグリーンシート1、1を積み重ね、これを加熱し、かつ圧力を加えながら積層する。積層したセラミックグリーンシートは部品1個の大きさの部品素体単位に切断する。

⑤ この部品素体を焼成する。第2図に、焼成後の部品素体6を示す。その後、この部品素体6の内部電極12a、12bが露出している端面

に外部電極11、11を形成し、焼き付けて、第3図で示すような積層セラミック電子部品が完成する。

ここで、セラミックスラリーをシート状に形成するためのバインダーとして、非水溶媒系のものである、ポリビニルブチラールが、水溶媒系のものである、メチルセルローズやポリビニルアルコール等が使われている。

これらのバインダーはガラス転移温度（以後T_gと呼ぶ）が高く、このままではセラミックグリーンシート1、1a、1bを積層しても結着しない。そこで、これらバインダーの他に、ジブチルフタレートやポリエチレングリコール等の可塑剤を加えると共に、積層時にセラミックグリーンシート1、1a、1bに200 kg/cm²程度の圧力を加えながら70℃～90℃の温度に加熱し、セラミックグリーンシートの結着を図る。

このように、セラミックグリーンシート1、1a、1bの平均のT_gを越える温度でセラミ

ックグリーンシート1、1a、1bを加熱すると、セラミックグリーンシート1、1a、1bの表面に接着力が生じ、セラミックグリーンシート1、1a、1b同士が互いに結着できるようになる。前記セラミックグリーンシート1、1a、1bの平均のT_gの低下を促すのが前記可塑剤であり、結着を助けるために積層したセラミックグリーンシートに圧力を加えるのである。

このような目的で従来使われている可塑剤は、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等である。これらの可塑剤は、前記セラミックグリーンシート1、1a、1bの平均のT_gを低下させる作用はあっても、セラミックグリーンシート1、1a、1b同士を結着させる働きはない。

【発明が解決しようとする課題】

近年、電子部品が小形化している。それに伴い、セラミックグリーンシートの積層精度の向

上が要求されている。

ところが、セラミックグリーンシートの平均のT_gを下げるために可塑剤を使用しても、セラミックグリーンシートを積層するためには、70℃～90℃の温度と200 kg/cm²という圧力を加えなければならず、この積層圧着工程において、部品素体を構成するセラミックグリーンシートに歪が生じてしまっていた。歪が生ずると、セラミックグリーンシートを積層、焼成、切断し、1個の部品素体に形成した際にもかかわらず、内部電極12a、12bの対向面積が異なったり、誘電体層7の厚みが異なったりするため、得られる電子部品の静電容量値や耐圧特性等がばらつくという問題点があった。

そこで本発明は、小さな圧力で積層可能な積層セラミックグリーンシートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明では、前記目的を達成するため、次の

手段を提案する。

すなわち、セラミック原料とバインダー、溶媒を混合したセラミックスラリーをシート状に形成してなるセラミックグリーンシートにおいて、接着剤を含有したことを特長とするセラミックグリーンシートである。

【作 用】

本考案によるセラミックグリーンシートでは、それに含まれるバインダーによる結着力に依存せず、接着剤によりセラミックグリーンシートが化学的に接着される。従って、温度に依存せずに結着力が得られ、しかもセラミックグリーンシートに小さな圧力を加えるだけで接着が可能である。特に、セラミックグリーンシートを構成するバインダーやセラミック粒子と相溶性（compatibility）の無い接着剤を用いると、セラミックグリーンシートを積層して圧着する際、バインダーやセラミック粒子と独立して接着剤がセラミックグリーンシートの中を流動し、その表面、つまり積層された界面にしみだし、

その界面を埋めるようにしてセラミックグリーンシートを接着する。このため、きわめて低い圧力でセラミックグリーンシート同志を結着させることができる。これにより、積層時のセラミックグリーンシートの歪が小さくなる。

【実施例】

以下、本発明の実施例を、セラミックグリーンシートの製造方法と共に具体的に説明する。

既に述べたように、チタン酸バリウム等のセラミック原料、バインダー、水あるいは有機溶剤をボールミルに入れて攪拌し、各材料をよく混合してセラミックスラリーを作るが、この際さらに原料中に接着剤を添加する。

次に、セラミックスラリーを樹脂製の支持フィルム上に乗せ、ドクターブレードでセラミックスラリーをシート状に薄く展開し、乾燥することにより、本発明によるセラミックグリーンシートが得られる。

セラミックグリーンシートの原料中に添加する接着剤の量は、バインダーの重量に対して1

%～50%の範囲が望ましい。1%より少ないと、結着力が不足し、低温低圧力ではセラミックグリーンシートの層間接着が不確実となり、また50%より多いと、セラミックグリーンシートの層間にしみだす接着剤の量が過多となり、また、セラミックグリーンシートの強度の低下をもたらしやすい。

添加する接着剤としては、焼成時にガス分子として分解し、焼失してしまう元素のみから構成されたものが、得られる電子部品の特性に影響を与えないという点で望ましい。すなわち、炭素C、水素H、酸素O、窒素Nのように、セラミックグリーンシートの焼成時に H_2O や CO_2 や NO_x 分子として焼失してしまう元素のみで構成されたものが望ましい。具体的には、ニトロセルローズ系、ポリウレタン系、シアノアクリレート系、ポリ酢酸ビニル系、ポリビニルアルコール系、ポリビニルアセタール系（ポリビニルブチラール系）、ポリアクリル酸エステル系等の接着剤が挙げられる。

焼成し、電子部品中には残らない。

次に、具体的な実施例について説明する。

実施例1

セラミック粉末としてチタン酸バリウム100重量部と、バインダーとしてポリビニルブチラール10重量部と、溶剤としてトルエン100重量部及びエタノール100重量部とに加え、接着剤として α -シアノアクリレートを0～5重量部を加えて混合し、セラミックスラリーを作った。

このセラミックスラリーを用いて、既に述べたドクターブレード法により、厚さ20 μm のグリーンシートを作り、そのシートの引張強度を測定した。そして、このグリーンシートにスクリーン印刷法で内部電極パターンを印刷し、これを25℃の湿度で、積層方向に20kg/cm²の圧力を加えて積層した。そして、セラミックグリーンシートの積層前後の平面寸法比を測定し、歪を求めた。さらに、この積層されたグリーンシートを部品素体単位に切断し、

こうして製造されたセラミックグリーンシート1a、1bは、既に述べた従来のものと同様に、その表面に内部電極パターン2a、2bを印刷した後、第1図で示すように、これらを複数枚積み重ね、さらに内部電極パターン2a、2bが印刷されていないセラミックグリーンシート1、1を積み重ね、これを加熱し、かつ圧力を加えながら積層する。この際、セラミックグリーンシート1、1a、1bに含まれる接着剤がセラミックグリーンシート1、1a、1bの結着を助けるため、低い湿度と小さな圧力で積層が可能である。

さらに、積層されたセラミックグリーンシートは、第2図に示すような部品1個の大きさの部品素体8の単位に切断される。さらに、この部品素体8を焼成した後、第3図で示すように、この部品素体8の内部電極が露出している端面に外部電極11、11を形成し、焼き付けることにより、積層セラミック電子部品が完成する。接着剤は、前記焼成工程で、バインダーと共に

その100個を無作為に抽出し、目視による層間の剥がれを観察した。この結果を表1に示す。

表 1

接着剤添加量 (重量部)	シート強度 (kg/cm^2)	剥がれ (%)	歪 (%)
0	20	100	0
0.1	20	0	0
1	20	0	0
3	20	0	0
5	15	0	0
10	7	0	0

前記の結果から明かなように、セラミックスラリーに接着剤を添加しなかった場合(接着剤の添加量が0)の従来のグリーンシートでは、シート強度が 20 kg/cm^2 、歪が0%ではあったが、25℃の温度下で、 20 kg/cm^2 の圧力という条件ではセラミックグリーンシートが確実に層間接着せず、100%の部品素体に層間の剥がれが見られた。これに対し、セラミックスラリーに接着剤を添加した本考案の実

施例によるグリーンシートでは、25℃の温度下で、 20 kg/cm^2 の圧力という条件でセラミックグリーンシートが確実に層間接着し、部品素体に層間の剥がれは全く見られなかった。積層後のセラミックグリーンシートの歪も0%と良好ではあるが、接着剤を10重量部と、比較的多量の接着剤を添加したものでは、シート強度に 7 kg/cm^2 と低下が見られた。

実施例2

実施例1において、 α -シアノアクリレート
の代わりに、エチルシアノアクリレートと α -

表 2

接着剤添加量 (重量部)	シート強度 (kg/cm^2)	剥がれ (%)	歪 (%)
0	20	100	0
0.1	20	0	0
1	20	0	0
3	20	0	0
5	14	0	0
10	7	0	0

シアノアクリレートの混合物をセラミックスラリーに添加した。他は実施例1と同様にして、セラミックグリーンシートを作り、これについて同様の試験を行なった。その結果を表2に示した。

【考案の効果】

以上説明した通り、本発明では、従来に比べて低い温度、小さい圧力で結着積層させることができるセラミックグリーンシートが提供できる。したがって、加熱圧着時のセラミックグリーンシートの歪が小さく、小形でも正確な特性値を有する電子部品を作ることが可能になる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、セラミックグリーンシートを積層する工程を示す概略斜視図、第2図は、焼成された部品素体を示す一部切欠の斜視図、第3図は、完成した積層セラミックコンデンサを示す一部切欠の斜視図である。

1、1a、1b…セラミックグリーンシート

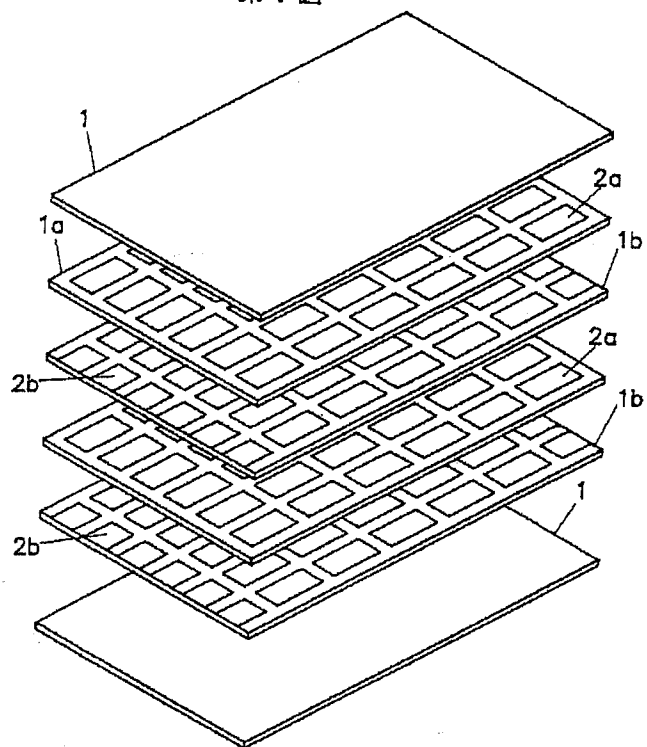
2a、2b…内部電極パターン 6…部品素体

12a、12b…内部電極

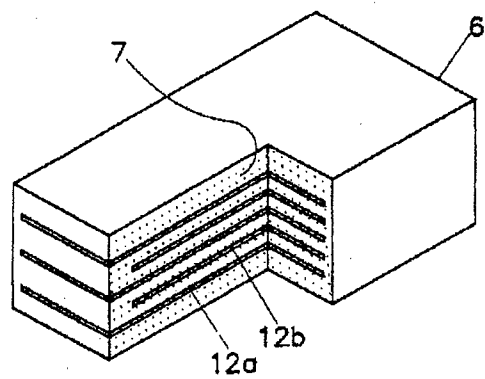
特許出願人 太陽誘電株式会社

代理人 弁理士 北條 和由

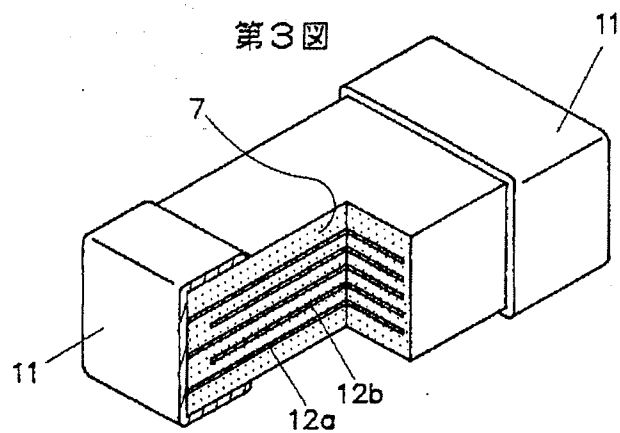
第1図



第2図



第3図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-112417

(43)Date of publication of application : 14.04.1992

(51)Int.Cl.

H01B 17/60
H01B 3/00
H01G 4/12
// B29B 11/14
C04B 35/00

(21)Application number : 02-231199

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1990

(72)Inventor : UEHARA TAKAYUKI
HORIE KATSUYUKI
NARITA NAOTO

(54) GREEN SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a layered ceramic green sheet that can be layered under a small pressure by containing adhesive agent in ceramic slurry that is a mixture consisting of ceramic material, binder, and solvent.

CONSTITUTION: Ceramic material such as barium titanate or the like, binder, and water or organic solvent are put in a ball mill and stirred so as to mix respective materials together to make ceramic slurry, then adhesive agent is added into the materials. Then, the ceramic slurry is put on a support film made of resin and developed into a thin sheet by means of a doctor blade and dried so that a ceramic green sheet is obtained. The quantity of the adhesive agent to be added into the materials of the ceramic green sheet is desired to be within the range from 1 to 50% of the weight of the binder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]